

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 15 日 (15.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/063703 A1

(51) 国際特許分類: H01M 2/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00966

(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 6 日 (06.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-29518 2001 年 2 月 6 日 (06.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 日本パーカライジング株式会社 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 5 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新尾 栄樹 (ARAO, Hideki) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 三上 豪一 (MIKAMI, Koichi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番

1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 貴和 (GOTO, Takakazu) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 田中 和也 (TANAKA, Kazuya) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 5 番 1 号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 清水 秋雄 (SHIMIZU, Akio) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 5 番 1 号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 森田 良治 (MORITA, Ryoji) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 5 番 1 号 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LAMINATE FOR USE IN ARMOR OF CELL, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 電池外装用積層体及び二次電池

(57) Abstract: A laminate for use in an armor of a cell having an aluminum foil and an inner layer laminated sequentially, characterized in that a resin film layer containing a polymer (A) comprising an aminated phenol unit, a three-valent chromium compound (B) and a phosphorus compound (C) is caused to be present between the aluminum foil and the inner layer. The laminate for an armor of a cell is excellent in adhesion, gas-barrier properties and the like, and thus is suitable as an armor material for a cell, particularly for a lithium ion polymer secondary cell.

(57) 要約:

本発明の電池外装用積層体は、アルミニウム箔及び内層とを順次積層した電池外装用積層体において、アルミニウム箔と内層との間にアミノ化フェノール重合体 (A)、三価クロム化合物 (B) 及びリン化合物 (C) を含有する樹脂膜層を介在させた電池外装用積層体である。本発明の電池外装用積層体は、接着性、ガスバリア性等に優れ、二次電池、特にリチウムイオンポリマー二次電池の外装材料として好適である。



WO 02/063703 A1

明 細 書

電池外装用積層体及び二次電池

技 術 分 野

本発明は、リチウムイオン等の二次電池、殊にゲル状電解質を用いたリチウム
5 イオンポリマー二次電池の外装に使用される電池外装用積層体に関する。

背 景 技 術

リチウムイオン二次電池は、電子機器及び電子部品、特に携帯電話、ノート型
パソコン、ビデオカメラ、衛星、電気自動車等に広く用いられている。

リチウムイオン二次電池の中でも、特にリチウムイオンポリマー二次電池は、
10 電解質として導電性ポリマー等のゲル状電解質を用いている。リチウムイオンポ
リマー二次電池は、非水電解質を用いているリチウムイオン電池と比較すると、
電解液の液漏れの危険性が小さく安全性に優れると共に、小型化及び軽量化が可
能であることから、今後市場での発展性が期待されている電池の一つである。

リチウムイオンポリマー二次電池の外装には、金属板、金属箔等をプレス成形
15 し、円柱状、直方体状等の形状に加工した金属製の缶が、生産性、品質の安定性
等の観点から一般的に用いられている。

しかしながら、二次電池の外装に金属製の缶を用いた場合には、電池自体の形
状及びデザインにおいて制約が多い上に、金属製の缶からなる電池を搭載する電
子機器、電子部品内の該電池収納部の形状及びデザインにも制約が課せられる。
20 そのために、電子機器及び電子部品自体の形状が所望の形状にできないという問
題があり、電子機器及び電子部品の更なる小型化及び軽量化の障害となっていた。

そこで、電子機器及び電子部品自体の形状を所望する形状にすることができ、
更なる小型化及び軽量化を図るために、電子機器及び電子部品の形状に合致した
形状に容易に加工し得る電池用外装の開発が要望されている。また、電池用外装
25 に用いる金属としては、アルミニウム箔が注目を集めている。

リチウムイオンポリマー二次電池の外装に使用される電池外装用積層体には、
以下に示す性質を備えていることが要求されている。

(1) 外部から二次電池の外装内に水蒸気ガスが侵入すると、電解質が加水分解を
受けてフッ酸が生成し、アルミニウム箔を腐食する。この不都合を避けるために、

二次電池本体の基幹部及び電極を外気（特に水蒸気ガス）と遮断できるガスバリア性を備えていること。

(2) 積層体の最も内側の層が、二次電池を構成する金属製の電極との接着性に優れていること、及び最内層同士の接着性に優れていること。

- 5 (3) 二次電池は、使用される温度環境、具体的には夏期における自動車内、冬期における寒冷地での使用等に耐えられる性質（耐熱性及び耐寒性）が求められている。更に、二次電池を使用する際の充電／放電により、二次電池内部の温度が一段と上昇する。このような厳しい環境下で二次電池を使用した場合においても、電池の外装として安定した熱接着性、ガスバリア性等の性能を備えていること。
- 10 (4) 二次電池に使用されているゲル状電解質（ゲル状電解液）により、層間接着強度が低下しないこと。

(5) 二次電池に使用されているゲル状電解質の劣化、加水分解等により生ずるフッ酸に対して、耐腐食性を有していること。

(6) 絞り成形性を有する等、成形加工が容易であり、生産性に優れていること。

- 15 しかしながら、これらの性質に優れた電池外装用積層体は、未だ開発されていない。

発 明 の 開 示

本発明の一つの目的は、ガスバリア性に優れたリチウムイオンポリマー二次電池の外装用積層体を提供することである。

- 20 本発明の他の一つの目的は、二次電池に使用されているゲル状電解質（ゲル状電解液）により、層間接着強度が実質的に低下しないリチウムイオンポリマー二次電池の外装用積層体を提供することである。

- 本発明の他の一つの目的は、厳しい環境下で二次電池を使用した場合においても、電池の外装材料として安定した熱接着性、ガスバリア性等の性能を備えたり
- 25 リチウムイオンポリマー二次電池の外装用積層体を提供することである。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、アルミニウム箔及び内層を積層した電池外装用積層体におけるアルミニウム箔と内層との間に、特定の樹脂膜層を介在させることにより、所望の電池外装用積層体が得られることを見い出した。本発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。

本発明によれば、アルミニウム箔及び内層を順次積層した電池外装用積層体において、アルミニウム箔と内層との間にアミノ化フェノール重合体（A）、三価クロム化合物（B）及びリン化合物（C）を含有する樹脂膜層を介在させたことを特徴とする電池外装用積層体が提供される。

- 5 本発明によれば、樹脂膜層 1 m^2 当たり、アミノ化フェノール重合体（A）が約 $1\sim 200\text{ mg}$ 、三価クロム化合物（B）がクロム換算で約 $0.5\sim 50\text{ mg}$ 及びリン化合物（C）がリン換算で約 $0.5\sim 50\text{ mg}$ の割合で含有されている上記電池外装用積層体が提供される。

- 10 本発明によれば、内層がオレフィン系熱接着性樹脂からなり、その厚さが $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である上記電池外装用積層体が提供される。

本発明によれば、内層が二層又はそれ以上からなり、最も内側の層がオレフィン系熱接着性樹脂からなり、最内層の厚さが約 $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である上記電池外装用積層体が提供される。

- 15 本発明によれば、アルミニウム箔が厚さ約 $15\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の軟質アルミニウム箔である上記電池外装用積層体が提供される。

本発明によれば、樹脂膜層が形成されているアルミニウム箔の他の一方の面上に外層が設けられている上記電池外装用積層体が提供される。

- 20 本発明によれば、外層とアルミニウム箔との間の樹脂膜層 1 m^2 当たり、アミノ化フェノール重合体（A）が約 $1\sim 200\text{ mg}$ 、三価クロム化合物（B）がクロム換算で約 $0.5\sim 50\text{ mg}$ 及びリン化合物（C）がリン換算で約 $0.5\sim 50\text{ mg}$ の割合で含有されている上記電池外装用積層体が提供される。

本発明によれば、上記電池外装用積層体を外装に使用した二次電池が提供される。

- 25 本発明によれば、上記電池外装用積層体を外装に使用したリチウムイオンポリマー二次電池が提供される。

本発明の電池外装用積層体は、アルミニウム箔及び内層を順次積層した電池外装用積層体であって、アルミニウム箔と内層との間に、アミノ化フェノール重合体（A）、三価クロム化合物（B）及びリン化合物（C）を含有する樹脂膜層を介在させたものである。

アルミニウム箔

アルミニウム箔は、外部から電池内部に水蒸気ガス、酸素ガス等の気体が侵入するのを防止するためのガスバリア層として作用する。

- アルミニウム箔の厚さとしては、ガスバリア性の確保、加工時の加工適性等を考慮すると、通常約15～約100 μm 、好ましくは約20～約80 μm がよい。
アルミニウム箔は軟質アルミニウム箔であるのが好ましい。

樹脂膜層

- 樹脂膜層は、アルミニウム箔と内層とを強固に接着させると共に、アルミニウム箔の内層側の面を、ゲル状電解質及びゲル状電解質の劣化又は加水分解により発生するフッ酸から保護するために設けられる。

この樹脂膜は、アミノ化フェノール重合体（A）、三価クロム化合物（B）及びりん化合物（C）を含有する。これら三成分は、配位結合、共有結合等の化学結合を介して相互に結合したり、アルミニウム箔と強固に結合又はアルミニウム箔に強固に付着している。

- 特に、この樹脂膜に隣接する内層がオレフィン系熱接着性樹脂層である場合には、アミノ化フェノール重合体（A）に存在する水酸基等の極性基が作用して、樹脂膜層と内層との間の接着強度（層間接着強度）が一段と向上する。

本発明の樹脂膜層は、水、フッ酸等の酸成分を含有した酸性水溶液、有機溶剤等に対して難溶性を示し、優れた耐腐食性を発現する。

- 本発明では、上記（A）～（C）の三成分が相乗的に作用して、ゲル状電解質及び劣化したゲル状電解質に対して優れた耐腐食性を発揮し、樹脂膜層と内層、特にオレフィン系熱接着性樹脂層との間に高度な接着性を維持することができる。

樹脂膜層中におけるアミノ化フェノール重合体（A）の含有割合は、耐腐食性、プレス成形加工性等を考慮して、適宜選択される。

- 樹脂膜層中における三価クロム化合物（B）の含有割合は、耐腐食性、経済性等を考慮して、適宜選択される。

樹脂膜層中におけるりん化合物（C）の含有割合は、接着性等を考慮して、適宜選択される。

本発明においては、樹脂膜層1 m^2 当たり、アミノ化フェノール重合体（A）

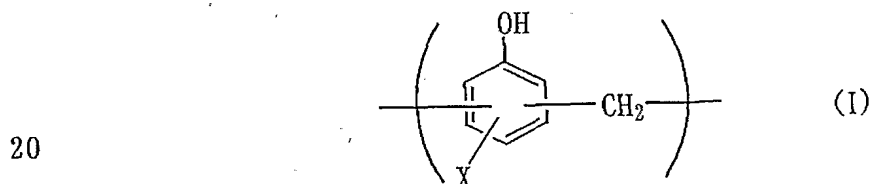
- が約1～約200mg、三価クロム化合物(B)がクロム換算で約0.5～約50mg及びリン化合物(C)がリン換算で約0.5～約50mgの割合で含有されているのが好ましく、アミノ化フェノール重合体(A)が約5～約150mg、三価クロム化合物(B)がクロム換算で約1～約40mg及びリン化合物(C)がリン換算で約1～約40mgの割合で含有されているのがより好ましい。
- 換言すると、本発明においては、樹脂膜層1m²当たり、アミノ化フェノール重合体(A)が約1～約200重量部、三価クロム化合物(B)がクロム換算で約0.5～約50重量部及びリン化合物(C)がリン換算で約0.5～約50重量部の割合で含有されているのが好ましく、アミノ化フェノール重合体(A)が約5～約150重量部、三価クロム化合物(B)がクロム換算で約1～約40重量部及びリン化合物(C)がリン換算で約1～約40重量部の割合で含有されているのがより好ましい。

上記樹脂膜層は極めて薄く、膜厚は、通常ナノオーダーのレベルである。

アミノ化フェノール重合体(A)

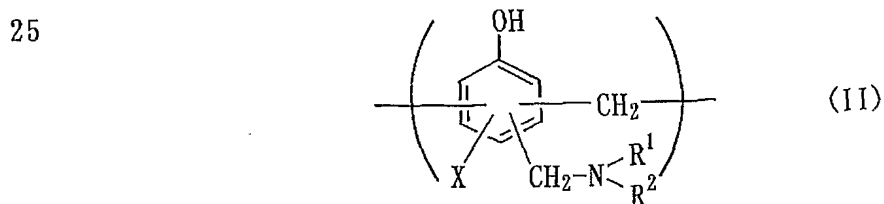
- 15 アミノ化フェノール重合体(A)としては、公知のものを広く使用でき、例えば、以下に示すアミノ化フェノール重合体を挙げることができる。

(1) : 一般式(I)



〔式中、Xは、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ヒドロキシルアルキル基、アリル基又はベンジル基を示す。〕

で表される繰返し単位及び一般式(II)



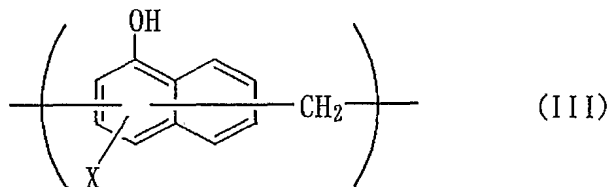
〔式中、Xは前記に同じ。R¹及びR²は、同一又は異なって、ヒドロキシル基、

アルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。]

で表される繰返し単位を有するアミノ化フェノール重合体

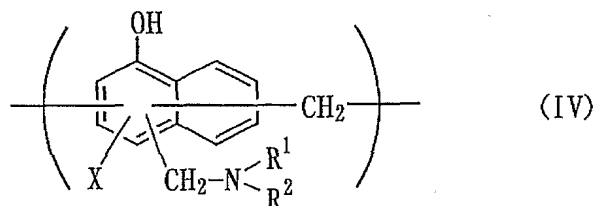
(2) : 上記一般式 (II) で表される繰返し単位からなるアミノ化フェノール重合体

5 (3) : 一般式 (III) で表される



10 [式中、Xは前記に同じ。]

繰返し単位及び一般式 (IV)



15

[式中、X、R¹及びR²は前記に同じ。]

で表される繰返し単位を有するアミノ化フェノール重合体

(4) : 上記一般式 (IV) で表される繰返し単位からなるアミノ化フェノール重合体

20 上記一般式 (I) ~ (IV) において、X、R¹及びR²で示されるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、t e r t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖又は分枝鎖状アルキル基が挙げられる。X、R¹及びR²で示されるヒドロキシアルキル基としては、例えばヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒ
25 ドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ基が1個置換した炭素数1~4の直鎖又は分枝鎖状アルキル基が挙げられる。

一般式 (I) ~ (IV) におけるXは、水素原子、ヒドロキシル基及びヒドロキ

シルアルキル基であるのが好ましい。

- 上記（１）のアミノ化フェノール重合体は、好ましくは上記一般式（Ⅰ）で表される繰返し単位を約８０モル％以下の割合で含むアミノ化フェノール重合体、より好ましくは上記一般式（Ⅰ）で表される繰返し単位を約２５～約５５モル％の割合で含むアミノ化フェノール重合体である。

上記（３）のアミノ化フェノール重合体は、好ましくは上記一般式（Ⅲ）で表される繰返し単位を約８０モル％以下の割合で含むアミノ化フェノール重合体、より好ましくは上記一般式（Ⅲ）で表される繰返し単位を約２５～約５５モル％の割合で含むアミノ化フェノール重合体である。

- １０ アミノ化フェノール重合体（Ａ）の数平均分子量は、好ましくは約５００～約１００万、より好ましくは約１０００～約２万である。

アミノ化フェノール重合体（Ａ）は、例えば、フェノール化合物又はナフトール化合物とホルムアルデヒドとを重縮合して上記一般式（Ⅰ）又は一般式

- （Ⅲ）で表される繰返し単位からなる重合体を製造し、次いでホルムアルデヒド及びアミン（ R^1R^2NH ）を用いて水溶性官能基（ $-CH_2NR^1R^2$ ）を上記で得られた重合体に導入することにより、製造される。

アミノ化フェノール重合体（Ａ）は、１種単独で又は２種以上混合して使用される。

三価クロム化合物（Ｂ）

- ２０ 三価クロム化合物（Ｂ）としては、公知のものを広く使用でき、例えば硝酸クロム（Ⅲ）、フッ化クロム（Ⅲ）、硫酸クロム（Ⅲ）、酢酸クロム（Ⅲ）、蔞酸クロム（Ⅲ）、重リン酸クロム（Ⅲ）、クロム酸アセチルアセトナート、塩化クロム（Ⅲ）、硫酸カリウムクロム（Ⅲ）等を、好ましくは硝酸クロム（Ⅲ）、フッ化クロム（Ⅲ）等を挙げることができる。

- ２５ リン化合物（Ｃ）

リン化合物としては、公知のものを広く使用でき、例えばリン酸、ポリリン酸等の縮合リン酸及びこれらの塩等が挙げられる。ここで塩としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩が挙げられる。

樹脂膜層の形成

アルミニウム箔面への樹脂膜層の形成は、例えば、アミノ化フェノール重合体（A）、三価クロム化合物（B）及びリン化合物（C）を含有する水溶性処理剤を、アルミニウム箔面に塗布し、次いで加熱乾燥することにより容易に行うことができる。

- 5 水溶性処理剤は、アミノ化フェノール重合体（A）、三価クロム化合物（B）及びリン化合物（C）を含有する水性溶媒であり、これら各成分の濃度は限定されるものではない。各成分の含有割合は、後に形成される樹脂膜層中に含まれる各成分の割合になるように適宜決定することができる。水性溶媒は、通常、水であるが、水溶性処理剤の物性を調整するためにアルコール類が添加されていてもよい。ここでアルコール類としては、公知のアルコールを広く使用でき、例えば
- 10 メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルコール等を挙げることができる。これらアルコール類の添加量は、水に対して通常約20重量%以下、好ましくは約0.5～約10重量%でよい。
- 15 上記水溶性処理剤は、pH6以下の酸性を呈するものがよい。pHの調整には、通常公知のpH調整剤が広く使用できる。このようなpH調整剤として、例えばリン酸、フッ酸、硝酸、硫酸等の無機酸、酢酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸等の有機酸、或いはこれらの塩等が挙げられる。ここで塩としては、例えばアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩等が挙げられる。
- 20 樹脂膜層の形成は、アルミニウム箔面に上記水溶性処理剤を浸漬法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、スプレー法等の周知の塗布方法に従い塗布した後に、加熱乾燥することにより行われる。

加熱乾燥は、水溶性処理剤の水分を蒸発させるため、並びにアミノ化フェノール重合体（A）、三価クロム化合物（B）及びリン化合物（C）の反応を促進し

25 て、得られる樹脂膜層を不溶化させるために行われる。加熱乾燥のエネルギー源としては、例えばガス、電気、赤外線等を挙げることができる。

加熱乾燥温度は、約80～約300℃の範囲が好ましく、約120～約250℃の範囲がより好ましい。加熱乾燥に要する時間は、加熱乾燥温度、塗布される水溶性処理剤の塗布量等に対応して任意に設定すればよい。

内層

本発明の電池外装用積層体を構成する内層は、単層であっても二層以上の複層であってもよい。内層の最も電解液側に位置する層が熱接着性樹脂層であるのが好ましい。

- 5 内層の最も電解液側に位置する層が熱接着性樹脂層であることにより、次の利点がある。即ち、電池外装用積層体を用いて電池を製造する際に、最内層と電池を構成する金属製電極とを熱接着及び最内層同士を熱接着することにより、確実に外気（特に水蒸気ガス）と遮断した密封系に保持することができる。また、長期に亘って電解液と接触しても、接着強度は実質的に低下しない。更に、電池を
10 高温で保存した場合でも、電解液の液漏れ、破裂等の不具合の発生を防止できる。

熱接着性樹脂層を構成する樹脂としては、電池の耐熱性等を考慮すると、融点が80℃以上の熱接着性樹脂を用いるのが望ましい。また、入手し易さ及びコストを考慮すると、オレフィン系熱接着性樹脂が好ましい。

- オレフィン系熱接着性樹脂としては、公知のものを広く使用でき、例えば、低
15 密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン-ブ
20 ロピレン共重合体等を挙げることができる。

これらの中で、特に好ましいオレフィン系熱接着性樹脂は、ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等である。

上記オレフィン系熱接着性樹脂は、未延伸のオレフィン系熱接着性樹脂及び一軸又は二軸延伸されたオレフィン系熱接着性樹脂のいずれであってもよい。

- 25 内層は、上記熱接着性樹脂層のみで構成したものであってもよいし、上記熱接着性樹脂層に単層ないし二層以上の複層からなる合成樹脂層が積層されたものでもよい。

合成樹脂層を構成する樹脂としては、上記オレフィン系熱接着性樹脂の他に、公知のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂等を挙げることが

できる。

この合成樹脂層は、合成樹脂層を構成する樹脂を未延伸又は一軸ないし二軸延伸してシート化し、次いでドライラミネーション法、サンドラミネーション法等の公知の積層法に従い形成してもよいし、Tダイ押出機を用いてこれらの樹脂を
5 押出し形成してもよい。なお、上記内層を形成する樹脂をシート化した場合には、シート表面に濡れ性を付与する目的で、必要とする面にコロナ放電処理及び／又は大気圧プラズマ処理等の易接着処理を施すことができる。

内層の形成方法を具体的に示すと、例えば以下の方法を挙げることができる。

- 1) アルミニウム箔の樹脂膜層を形成した面に無水マレイン酸変性ポリプロピレン
10 ン／ポリプロピレンを上記変性ポリプロピレンが上記樹脂膜層に接するように共押出しして内層を積層する。
- 2) アルミニウム箔の樹脂膜層を形成した面に無水マレイン酸変性ポリプロピレン溶液を塗布、乾燥した後に未延伸ポリプロピレンフィルムを熱ラミネートして積層する。
- 15 3) アルミニウム箔の樹脂膜層を形成した面と未延伸ポリプロピレンフィルムとの間に無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を押出し、サンドラミネートして積層する。
- 4) アルミニウム箔の樹脂膜層を形成した面とコロナ放電処理した未延伸ポリプロピレンフィルムとをドライラミネート用接着剤で接着し、積層する。
- 20 内層を構成する上記熱接着性樹脂層は、電池に設けられる電極を、隙間ができないように密封し、固定するために用いられる。熱接着性樹脂層が薄すぎると、熱接着時に電極と熱接着性樹脂層との間にピンホールが発生し易く、電解液に対する耐腐食性が低下する危険性がある。

内層が単層からなる場合、電極に接する熱接着性樹脂層の厚さは、約10～約
25 100 μm が好ましく、約20～約80 μm がより好ましい。

内層が二層以上の複層からなる場合、内層全体の厚さは、約10～約100 μm が好ましく、約20～約80 μm がより好ましい。この場合には、前記熱接着性樹脂層の厚さは、約8～約80 μm が好ましく、約15～約50 μm がより好ましい。

アルミニウム箔と内層との間に上記特定の樹脂膜層が設けられた構成の積層体は、そのまま二次電池用包装材料として十分に使用可能である。

本発明積層体の層構成の例を以下に示す。

- ・アルミニウム箔／樹脂膜層／無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂層／ポリ
5 プロピレン樹脂層
- ・アルミニウム箔／樹脂膜層／無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂層／未延
伸ポリプロピレンフィルム
- ・アルミニウム箔／樹脂膜層／接着剤層／未延伸ポリプロピレンフィルム

外層

- 10 アルミニウム箔の外側に外層を設けることにより、外力に対する抵抗性、特に耐突き刺し性を、金属製の缶を電池の外装として用いた場合に比べて遜色のないレベルにまで改善することができる。

外層は、内層と同様に単層であっても二層以上の複層であってもよい。

- 15 外層が単層からなるものである場合は、それ自体で上記目的を達成する必要がある、そのため、外層を構成する樹脂は、機械的強度に優れると共に、少なくとも熱接着時の熱に対する寸法安定性を備えた樹脂であることが望ましい。このような点を考慮すると、外層を構成する樹脂は、二軸方向に延伸したポリエステルフィルム、二軸方向に延伸したポリアミドフィルム等であるのが望ましい。

- 20 二軸延伸ポリエステルフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネート等が挙げられる。

二軸延伸ポリアミドフィルムとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン66等が挙げられる。

- 25 本発明の電池外装用積層体を絞り成形する場合には、二軸延伸ポリエステルフィルムに比べて伸びが大きい二軸延伸ポリアミドフィルムが好ましい。

外層を二軸延伸ポリエステルフィルム又は二軸延伸ポリアミドフィルムの単層で形成する場合、アルミニウム箔の保護効果、絞り成形性等を考慮すると、その厚さは約6 μm 以上であるのが好ましく、約8～約25 μm がより好ましい。

また、上記外層が単層及び複層のいずれであっても、外層の層厚は、電池の軽

量化の観点から、約30 μm 以下であるのが望ましい。

- また、上記外層とアルミニウム箔との積層は、例えば、ドライラミネート接着剤を用いて行う周知のドライラミネーション法で積層することができる。また、外層に用いる二軸延伸フィルムには、フィルム表面に濡れ性を付与する目的で、
- 5 必要な面にコロナ放電処理及び／又は大気圧プラズマ処理等の易接着処理を施すことができる。

本発明においては、更に、アルミニウム箔の外層側の面にも、必要に応じて内層側の面と同様に、上記樹脂膜層を設けることができる。

- 本発明の積層体は、二次電池、特にリチウムイオンポリマー二次電池の外装材料として好適に使用される。
- 10

本発明の積層体を二次電池の外装材料として使用するに際しては、公知の方法を適用できる。

発明の効果

- 本発明の電池外装用積層体は、二次電池本体の基幹部及び電極を外気（特に酸素蒸気ガス）と遮断できるガスバリア性に優れている。
- 15

本発明の電池外装用積層体は、最内層が、二次電池を構成する金属製の電極との接着性に優れている。また、本発明の電池外装用積層体は、外装の最内層同士の接着性に優れている。

- 本発明の電池外装用積層体は、厳しい環境下においても、安定した熱接着性、ガスバリア性等の性能を備えている。
- 20

本発明の電池外装用積層体は、二次電池に使用されているゲル状電解質（ゲル状電解液）により、層間接着強度が実質的に低下しない。

本発明の電池外装用積層体は、二次電池に使用されているゲル状電解質の劣化加水分解等により生ずるフッ酸に対して、耐腐食性を有している。

- 25 本発明の電池外装用積層体は、絞り成形性に優れる等、成形加工が容易であり生産性に優れている。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて、本発明をより一層明らかにする。

参考例（水溶性処理剤の調製）

水溶性処理剤に配合される成分は、以下の通りである。

(A) 成分

- A-1 : アミノ化フェノール重合体 (Xが水素原子である一般式 (I) で表される繰返し単位を50モル%、Xが水素原子、R¹がメチル基、R²がメチル基である一般式 (II) で表される繰返し単位を50モル%の割合で含む、数平均分子量5000の重合体)

- A-2 : アミノ化フェノール重合体 (Xが水素原子である一般式 (I) で表される繰返し単位を30モル%、Xが水素原子、R¹がメチル基、R²が3-ヒドロキシプロピル基である一般式 (II) で表される繰返し単位を70モル%の割合で含む、数平均分子量20000の重合体)

(B) 成分

B-1 : フッ化クロム (III)

B-2 : 硝酸クロム (III)

(C) 成分

- C-1 : リン酸

C-2 : ポリリン酸

(D) その他の成分

D-1 : フッ化ジルコニウム

D-2 : 酸化クロム (VI)

- D-3 : ポリアクリル酸 (数平均分子量10000)

水1リットルに、下記表1に示す量 (g) の上記各成分を配合して、水溶性処理剤(a)~(h)を調製した。

14

表 1

| | 水溶性処理剤 | | | | | | | |
|--------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) | (g) | (h) |
| A-1 | 10 | | 10 | 10 | 10 | 10 | | |
| A-2 | | 10 | | | | | | |
| 5 B-1 | 5 | 5 | | 10 | 20 | | 2.5 | |
| B-2 | | | 10 | | | | | 15 |
| C-1 | 20 | 20 | 20 | | 40 | 20 | 20 | 30 |
| C-2 | | | | 20 | | | | |
| D-1 | | | | | | 5 | 5 | |
| 10 D-2 | | | | | | | 2.7 | |
| D-3 | | | | | | | | 16 |

単位：g / l

実施例 1

15 (1) アルミニウム箔の調製

アルカリ脱脂液（商品名：FC-315、日本パーカライジング（株）製）2 g を水 98 g に溶解して、アルカリ水溶液を調製した。このアルカリ水溶液を 50℃ に加熱し、これに軟質アルミニウム箔（厚さ 40 μm、商品名：ベスパ 8021、住軽アルミ箔（株）製）を 4 分間浸漬した。次いで該アルミニウム箔
20 を水洗し、更に脱イオン水で洗浄し、温風乾燥することにより、脱脂処理を施した軟質アルミニウム箔を得た。

(2) アルミニウム箔面上への樹脂膜層の形成

脱脂処理済軟質アルミニウム箔の両面にロールコーターを用いて表 1 に示す水溶性処理剤 (a) を一面当たりの塗布量が 2 ml / m² となるように塗布し、180
25 ℃ で加熱乾燥して、アルミニウム箔の両面に樹脂膜層を形成させた。

(3) 外層の形成

一方の樹脂膜層上に、ウレタン系ドライラミネート接着剤（東洋モートン（株）製、商品名：AD122 / CAT10）を、乾燥後の塗布量が 3 g / m² となるように塗布して接着剤層を形成すると共に、該接着剤層と 25 μm の二軸

延伸ナイロンフィルム（出光石油化学（株）製、商品名：G-100）のコロナ放電処理面とを貼り合わせて、樹脂膜層上に外層を形成させた。

(4) 内層の形成

- 他の一方の樹脂膜層上に、ウレタン系ドライミネート接着剤（東洋モートン
- 5 （株）製、商品名：AD-503/CAT10）を、乾燥後の塗布量が 3 g/m^2 となるように塗布して接着剤層を形成すると共に、該接着剤層と $30 \mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレンフィルム（二村化学工業（株）製、商品名：FCZX）のコロナ放電処理面とを貼り合わせて、本発明の電池外装用積層体を製造した。

10 実施例 2

アルミニウム箔の調製、アルミニウム箔面上への樹脂膜層の形成及び外層の形成は、実施例 1 と同様に行った。次に内層の形成を以下のようにして行った。

- 即ち、他方の樹脂膜層上に、Tダイ押出機を用いて無水マレイン酸変性ポリプロピレンを $15 \mu\text{m}$ 厚さで押し出し、 $30 \mu\text{m}$ の未延伸ポリプロピレンフィルム
- 15 （二村化学工業（株）製、商品名：FCZK）をサンドラミネーションして、本発明の電池外装用積層体を製造した。

実施例 3

- 水溶性処理剤 (a) の代わりに水溶性処理剤 (b) を用いてアルミニウム箔の両面に
- 20 樹脂膜層を形成させる以外は、実施例 2 と同様にして、本発明の電池外装用積層体を製造した。

実施例 4

- 水溶性処理剤 (a) の代わりに水溶性処理剤 (c) を用いてアルミニウム箔の両面に
- 25 樹脂膜層を形成させる以外は、実施例 2 と同様にして、本発明の電池外装用積層体を製造した。

実施例 5

水溶性処理剤 (a) の代わりに水溶性処理剤 (d) を用いてアルミニウム箔の両面に

樹脂膜層を形成させる以外は、実施例 2 と同様にして、本発明の電池外装用積層体を製造した。

実施例 6

- 5 水溶性処理剤 (a) の代わりに水溶性処理剤 (e) を用いてアルミニウム箔の両面に樹脂膜層を形成させる以外は、実施例 2 と同様にして、本発明の電池外装用積層体を製造した。

比較例 1

- 10 水溶性処理剤 (a) の代わりに水溶性処理剤 (f) を用いてアルミニウム箔の両面に樹脂膜層を形成させる以外は、実施例 1 と同様にして、電池外装用積層体を製造した。

比較例 2

- 15 水溶性処理剤 (a) の代わりに水溶性処理剤 (f) を用いてアルミニウム箔の両面に樹脂膜層を形成させる以外は、実施例 2 と同様にして、電池外装用積層体を製造した。

比較例 3

- 20 水溶性処理剤 (a) の代わりに水溶性処理剤 (g) を用いてアルミニウム箔の両面に樹脂膜層を形成させる以外は、実施例 2 と同様にして、電池外装用積層体を製造した。

比較例 4

- 25 水溶性処理剤 (a) の代わりに水溶性処理剤 (h) を用いてアルミニウム箔の両面に樹脂膜層を形成させる以外は、実施例 2 と同様にして、電池外装用積層体を製造した。

上記実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4 で形成される樹脂膜層中の各成分の含有量は、次のようにして求めた。

樹脂膜 1 m^2 中の炭素量は、アルミニウム箔に樹脂膜層を形成させた段階で、全有機体炭素計（島津製作所製、TOC-5000A）を用いて測定し、この測定値に次に示す係数を乗ずることにより算出した値を（A）の含有量とした。

係数は、重合体（A）の重量を重合体（A）中に含まれる炭素の重量で除した
5 数値であり、重合体の種類により定まっている。A-1の係数は1.3、A-2の係数は1.4である。

樹脂膜 1 m^2 中の（B）の含有量（クロム含有量）及び（C）の含有量（リン含有量）は、アルミニウム箔に樹脂膜層を形成させた段階で、蛍光X線測定装置（島津製作所製、LAB CENTER XRF-1700）を用いて測定した。

10 樹脂膜 1 m^2 中の（D-1）及び（D-2）の含有量は、（B）の含有量と同様に、蛍光X線測定装置（島津製作所製、LAB CENTER XRF-1700）を用いて測定した。比較例2における樹脂膜中の（D-1）の含有量は 10 mg/m^2 であった。

樹脂膜 1 m^2 中の（D-3）の含有量は、（A）の含有量と同様にして算出した。
15 た。D-3の係数は2.0である。比較例5における樹脂膜中の（D-3）の含有量は 67 mg/m^2 であった。

測定結果を表2に示す。表2における数値は、アルミニウム箔上の片面の樹脂膜層中の各成分含有量である。

表 2

| 樹 脂 膜 層 | | | |
|---------|-----------|-----------------|---------------|
| 5 | アミノ化フェノール | クロム化合物 | リン化合物 |
| | 重合体の含有量 | 含有量 (C r 換算) | 含有量 (リン換算) |
| 10 | 実施例 1 | 4 2 | 1 0 |
| | 実施例 2 | 4 2 | 1 0 |
| | 実施例 3 | 4 2 | 1 0 |
| | 実施例 4 | 4 2 | 1 0 |
| | 実施例 5 | 4 2 | 1 0 |
| | 実施例 6 | 8 4 | 2 0 |
| | 比較例 1 | 4 2 | 0 |
| | 比較例 2 | 4 2 | 0 |
| | 比較例 3 | 0 | 1 1 |
| | 比較例 4 | 0 | 1 4 |

単位：mg/m²

- 上記で作成した実施例 1～6 及び比較例 1～4 の電池外装用積層体について、
- 20 85℃の電解液（6フッ化リン酸リチウムをエチレンカーボネートに溶解し、1モルの6フッ化リン酸リチウム溶液としたもの）に浸漬し、アルミニウム箔と無水マレイン酸変性ポリプロピレン又は未延伸ポリプロピレンフィルムとの接着強度を浸漬から3日後、5日後、7日後、10日後及び14日後に評価して、その結果を表3にまとめて示した。
- 25 評価基準としては、アルミニウム箔と無水マレイン酸変性ポリプロピレン又は未延伸ポリプロピレンフィルムとが剥離できないものを良好とし◎印で示し、剥離可能であるがまだ剥離していないものを普通とし○印で示し、アルミニウム箔と無水マレイン酸変性ポリプロピレン又は未延伸ポリプロピレンフィルムとが剥離しているものを不良として×印で示した。

表 3

| | | 接 着 強 度 評 価 | | | | |
|----|-------|-------------|-------|-------|---------|---------|
| | | 3 日 後 | 5 日 後 | 7 日 後 | 1 0 日 後 | 1 4 日 後 |
| 5 | 実施例 1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 実施例 2 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 実施例 3 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 実施例 4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 実施例 5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 10 | 実施例 6 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 比較例 1 | ○ | × | × | × | × |
| | 比較例 2 | ○ | ○ | × | × | × |
| | 比較例 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| | 比較例 4 | ○ | × | × | × | × |

15

表 3 から明らかなように、本発明の電池外装用積層体は、経時的なアルミニウム箔と無水マレイン酸変性ポリプロピレン又は未延伸ポリプロピレンフィルムとの間の剥離がなく、電解液に対する耐腐食性に優れたものであった。

20

25

請 求 の 範 囲

1. アルミニウム箔及び内層を順次積層した電池外装用積層体において、アルミニウム箔と内層との間にアミノ化フェノール重合体（A）、三価クロム化合物（B）及びリン化合物（C）を含有する樹脂膜層を介在させたことを特徴とする電池外装用積層体。
2. 樹脂膜層 1 m^2 当たり、アミノ化フェノール重合体（A）が約 $1\sim 200\text{ mg}$ 、三価クロム化合物（B）がクロム換算で約 $0.5\sim 50\text{ mg}$ 及びリン化合物（C）がリン換算で約 $0.5\sim 50\text{ mg}$ の割合で含有されている請求の範囲第1項に記載の電池外装用積層体。
3. 内層がオレフィン系熱接着性樹脂からなり、その厚さが $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項に記載の電池外装用積層体。
4. 内層が二層又はそれ以上からなり、最も内側の層がオレフィン系熱接着性樹脂からなり、最内層の厚さが約 $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項に記載の電池外装用積層体。
5. アルミニウム箔が厚さ約 $15\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の軟質アルミニウム箔である請求の範囲第1項に記載の電池外装用積層体。
6. 樹脂膜層が形成されているアルミニウム箔の反対面上に外層が設けられている請求の範囲第1項に記載の電池外装用積層体。
7. 外層とアルミニウム箔との間に、アミノ化フェノール重合体（A）、三価クロム化合物（B）及びリン化合物（C）を含有する樹脂膜層を介在させた請求の範囲第6項に記載の電池外装用積層体。
8. 外層とアルミニウム箔との間の樹脂膜層 1 m^2 当たり、アミノ化フェノール重合体（A）が約 $1\sim 200\text{ mg}$ 、三価クロム化合物（B）がクロム換算で約 $0.5\sim 50\text{ mg}$ 及びリン化合物（C）がリン換算で約 $0.5\sim 50\text{ mg}$ の割合で含有されている請求の範囲第7項に記載の電池外装用積層体。
9. 請求の範囲第1項に記載の積層体を外装に使用した二次電池。
10. リチウムイオンポリマー二次電池である請求の範囲第9項に記載の二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M2/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2002 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2002 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2002 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2001-6631 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 12 January, 2001 (12.01.01), (Family: none) | 1-9 |
| P, A | JP 2001-172779 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), (Family: none) | 1-9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May, 2002 (15.05.02)

Date of mailing of the international search report

28 May, 2002 (28.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M2/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2001-6631 A(大日本印刷株式会社), 2001. 01. 12 (ファミリーなし) | 1-9 |
| P, A | JP 2001-172779 A(大日本印刷株式会社), 2001. 06. 26 (ファミリーなし) | 1-9 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15. 05. 02

国際調査報告の発送日 28.05.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 高木 正博



4X 9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

PUB-NO: WO002063703A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 2063703 A1
TITLE: LAMINATE FOR USE IN ARMOR OF
CELL, AND SECONDARY CELL
PUBN-DATE: August 15, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------------|---------|
| ARAO, HIDEKI | JP |
| MIKAMI, KOICHI | JP |
| GOTO, TAKAKAZU | JP |
| TANAKA, KAZUYA | JP |
| SHIMIZU, AKIO | JP |
| MORITA, RYOJI | JP |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|---------------------------|---------|
| DAINIPPON PRINTING CO LTD | JP |
| NIHON PARKERIZING | JP |
| ARAO HIDEKI | JP |
| MIKAMI KOICHI | JP |
| GOTO TAKAKAZU | JP |
| TANAKA KAZUYA | JP |
| SHIMIZU AKIO | JP |
| MORITA RYOJI | JP |

APPL-NO: JP00200966

APPL-DATE: February 6, 2002

PRIORITY-DATA: JP2001029518A (February 6, 2001)

INT-CL (IPC): H01M002/02

EUR-CL (EPC): H01M002/02

ABSTRACT:

CHG DATE=20021002 STATUS=O>A laminate for use in an armor of a cell having an aluminum foil and an inner layer laminated sequentially, characterized in that a resin film layer containing a polymer (A) comprising an aminated phenol unit, a three-valent chromium compound (B) and a phosphorus compound (C) is caused to be present between the aluminum foil and the inner layer. The laminate for an armor of a cell is excellent in adhesion, gas-barrier properties and the like, and thus is suitable as an armor material for a cell, particularly for a lithium ion polymer secondary cell.